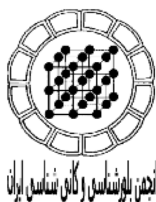
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و سوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۴، از صفحهٔ ۳۲۱ تا ۳۳۰



آزاد سازی منیزیم از کانی سپیولیت تحت تاثیر دو اسید آلی

فاطمه محمد جعفری، احمد لندی، سعید حجتی * ، هادی عامری‌خواه

گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان

(دریافت مقاله: ۹۲/۱۱/۱۴، نسخه نهایی: ۹۳/۵/۱۰)

چکیده: اسیدهای آلی مانند سیتریک، مالیک و اگزالیک با تغییر در خصوصیات فیزیکوشیمیایی ریزوسفر، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها در محلول خاک و قابلیت جذب عناصر را برای گیاهان افزایش می‌دهند. این فرآیند بستگی به نوع اسیدآلی، غلظت اسیدهای آلی در محلول خاک، فرم یونی، طول زمان واکنش و نوع خاک دارد. این بررسی با هدف آگاهی از تأثیر نوع اسید آلی، غلظت اسید آلی، pH و اندازه‌ی ذرات کانی بر میزان آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت انجام شد. بدین منظور آزمایشی به صورت طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل دو نوع اسید آلی اگزالیک و سیتریک، دو سطح غلظت (۱ و ۱۰ میلی‌مولار)، دو سطح pH (۴ و ۶)، دو اندازه‌ی کانی (۵ و ۵۰ میکرون) و در زمان‌های تماس (۲، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت) در سه نوبت و با در نظر گرفتن تیمار شاهد در هر مرحله‌ی آزمایشی انجام شد. نتایج نشان داد که میزان منیزیم آزاد شده از کانی سپیولیت در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک بیش از تیمار با اسید اگزالیک است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسیدهای آلی و زمان تماس بین اسیدهای آلی و کانی سپیولیت، میزان رهاسازی منیزیم افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که با کاهش pH محیط و کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات کانی سپیولیت، میزان رهاسازی منیزیم افزایش می‌یابد. ولی به نظر می‌رسد که بین کلیه عوامل مورد بررسی، اندازه‌ی ذرات کانی تأثیر کمتری بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت دارد.

واژه‌های کلیدی: *سپیولیت؛ اندازه‌ی ذرات؛ غلظت؛ زمان تماس؛ pH.*

مقدمه

بین فاکتورهای مؤثر در آزادسازی عناصر از ساختار کانی‌ها، علیرغم اهمیت فراوان اسیدهای آلی، به نقش آن‌ها کمتر اشاره شده است. اسیدهای آلی از طریق تشکیل هم‌بافت‌های آلی-فلزی، هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها را آسان می‌سازند. توانایی خارج کردن کاتیون‌های ساختاری به‌وسیله‌ی اسیدها را می‌توان به نقش یون H^+ و بست‌های آلی به دست آمده از تجزیه اسیدها نسبت داد [۱].

اسیدهای آلی بیشتر ترکیباتی با وزن مولکولی کم هستند که شامل حداقل یک گروه کربوکسیل بوده و به‌دلیل نقش اصلی که در متابولسیم سلولی دارند در تمام موجودات زنده یافت می‌شوند. گروه کربوکسیل موجود در اسیدهای آلی باعث ایجاد بار منفی در ساختار آن‌ها می‌شود، بسته به تعداد گروه-های کربوکسیل، اسیدهای آلی شامل بارهای منفی متفاوتی هستند و به‌همین دلیل قادرند تا با کاتیون‌های فلزی محلول تشکیل همبافت داده و یا جایگزین آنیون‌ها در خاک شوند [۲]. ترشح اسیدهای آلی از ریشه‌ی گیاهان موجب آزاد شدن عناصر از کانی‌های خاک می‌شود [۳]. با توجه به محدودیت جذب عناصر غذایی (مانند پتاسیم، فسفر و آهن) در خاک‌های آهکی که کاهش رشد گیاه و ریشه و در نهایت کاهش عملکرد را به دنبال خواهد داشت، اسیدهای آلی مانند سیتریک و اگزالیک می‌توانند در فرآیندهای ریزوسفر شرکت کرده و به‌عنوان

* نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۶۱-۳۳۳۶۴۰۵۴، پست الکترونیکی: s.hojati@scu.ac.ir

یک عامل مفید در قابل جذب کردن عناصر غذایی برای ریشه گیاه عمل کنند [۴]. از جمله اسیدهای آلی موجود در خاک می‌توان به اسید اگزالیک، اسید سیتریک، اسید فوماریک، اسید مالیک، اسید تارتاریک و اسید سوکسینیک اشاره کرد که از این میان اسیدهای اگزالیک، سیتریک و مالیک بیش از سایر اسیدها در خاک وجود دارند و از این رو می‌توانند بر چگونگی جذب عناصر غذایی تاثیر گذار باشند [۵]. غلظت اسیدهای آلی در ریزوسفر ناشی از ترشح میکروارگانیسم‌ها و گیاهان در گستره‌ی ۰/۵ تا ۵ مول در متر مکعب است [۶]. بررسی‌های مختلفی اثر فرآیندهای بیولوژیکی و مواد مترشحه از ریشه‌ی گیاهان را روی هوادیدگی کانی‌ها در ریزوسفر گزارش کرده اند [۷]. تو و همکاران [۸] تاثیر اسید اگزالیک را بر میزان آزاد سازی پتاسیم از چهار کانی بیوتیت، فلوگوپیت، مسکوویت و میکروکلین مورد بررسی قرار دادند و ترتیب آزاد شدن پتاسیم را از کانی‌های مورد بررسی به‌صورت بیوتیت > فلوگوپیت> مسکوویت> میکروکلین گزارش کردند. کوداما و همکاران [۹] نیز هوادیدگی دو کانی بیوتیت و کلریت را در نتیجه‌ی کاربرد اسید فولویک بررسی کرده و افزایش آزاد سازی عناصر منیزیم، سیلیسیم، آهن و آلومینیوم را با افزایش زمان تماس و افزایش غلظت اسید فولویک گزارش کردند. بنابر گزارش هوانگ و کلر [۱۰]، ترتیب هوادیدگی کانی‌های سیلیکاتی تحت تاثیر اسیدهای آلی در مقایسه با اسیدهای معدنی متفاوت بوده و بسته به قدرت همبافت کنندگی اسیدهای آلی، ممکن است روند متفاوتی نسبت به سری گلدیچ نشان دهند. به علاوه، بررسی‌های صورت گرفته حاکی از این است که اسیدهای آلی دو دندانه‌ای در مقایسه با اسیدهای آلی تک دندانه‌ای ممکن است موجب انحلال بیشتر کانی‌های سیلیکاتی را شوند [۱۱].

سپیولیت با فرمول شیمیایی



$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4.8H_2O$ از مجموعه کانی‌های ۲:۱ است که سرشار از منیزیم است و در بسیاری از خاک‌ها و رسوب‌های مناطق خشک و نیمه خشک دنیا یافت می‌شود. مقدار منیزیم این کانی از ۲۱۰ تا ۲۵۰ گرم در هر کیلوگرم متغیر است و این عنصر در حدود ۹۰ تا ۱۰۰ درصد از کل موقعیت‌های هشت وجهی را در ساختار این کانی پر می‌کند. بدین ترتیب این کانی را می‌توان یک کانی فیبری تری اکتا هدرال دانست [۱۳،۱۲]. کانی‌های هشت‌وجهی سه‌تایی به‌علت وجود آهن و منیزیم بیشتر نسبت به کانی‌های هشت‌وجهی - سه‌تایی قابلیت تجزیه و تخریب بیشتری دارند و سریع‌تر هوادیده می‌شوند.

به‌طور کلی عوامل متعددی در میزان و سرعت انحلال کانی‌های خاک و به پیروی آن، آزادسازی عناصر مهم هستند که عبارتند از سرعت پخشیدگی اسیدهای آلی از محلول به محل واکنش و سرعت انتشار فراورده‌ها از محل واکنش به توده‌ی محلول، زمان تماس بین اسیدهای آلی و سطح کانی، میزان جدایش اسیدهای آلی، موقعیت و نوع گروه های عامل و مقدار تمایل عوامل کلات کننده برای جذب شیمیایی فلزات هستند [۱۴].

علیرغم اطلاعات اندکی که پیرامون اثر اسیدهای آلی بر آزادسازی عناصر و هوادیدگی کانی‌ها موجود است ولی با رهاسازی منیزیم از کانی‌ها و به‌ویژه کانی سپیولیت بررسی مشخصی انجام نشده و تعداد آن‌ها نیز در دنیا معدود است. اعتقاد بر این است که میان کانی‌های منیزیم دار خاک، کانی-های سپیولیت و پالیگورسکیت دارای بیشترین میزان منیزیم بوده و بنابراین نقش تعیین کننده‌ای در رابطه با شیمی منیزیوم در خاک ایفا می‌کند [۱۳،۱۲]. به علاوه، بررسی‌هایی وابسته به بحث‌های بالا، به مدیریت و شناخت بهتر از فرآیندهای ریزوسفر در تأمین منیزیم مورد نیاز گیاهان کمک شایان توجهی خواهد کرد و نتایج این بررسی‌ها می‌تواند با مدیریت بهتر خاک‌هایی که از کمبود منیزیم رنج می‌برند مورد استفاده قرار گیرد. بر این اساس، این بررسی با این هدف طراحی شد تا از یک سو پایداری کانی سپیولیت را در محیطی سرشار از اسیدهای آلی (مشابه ریزوسفر) بررسی کند و از سوی دیگر به بررسی تاثیر عوامل مختلف مانند اندازه‌ی ذرات کانی، نوع اسید آلی، غلظت اسیدهای آلی و pH محیط بر رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت بپردازد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور دستیابی به اهداف بررسی آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل دو نوع اسید آلی (اگزالیک و سیتریک)، دو سطح غلظت (۱ و ۱۰ میلی‌مولار)، دو سطح pH (۴ و ۶)، دو اندازه کانی سپیولیت (۵ و۵۰ میکرون) و در زمان‌های تماس (۲، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۶۸ ساعت) در سه تکرار انجام شدند. لازم به توضیح است که به منظور جدایش اثر افزودن اسیدهای آلی بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت، برای کلیه تیمارهای آزمایشی نمونه‌ی شاهدی در نظر گرفته شد و نتایج آن از مقادیر به‌دست آمده در

تیمارهای با حضور اسیدهای آلی جدا شدند. بر این اساس، نخست نمونه کانی سپیولیت از معدنی در شهرستان یزد تهیه و پس از خرد کردن، با استفاده از آسیاب، از الک ۰/۰۵۳ میلی-متر عبور داده شدند. برای جداسازی نمونه‌های با اندازه‌ی ۵ میکرونی نیز نخست با توجه به قانون استوکز، مدت زمان لازم برای رسوب ذرات در اندازه‌ی ۵ میکرون تعیین شد و سپس با استفاده از یک مرکز گریز ذرات در اندازه‌ی ۵ میکرون جداسازی شده و برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه به منظور خالص سازی کانی از حضور یون‌های همراه، میزان ۳۰ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۵ مولار به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه با شدت ۲۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. فرآیند اضافه کردن کلرید کلسیم ۰/۰۵ مولار و تکان دادن تا رسیدن رسانندگی الکتریکی محلول صاف رویی به مقداری ثابت، ادامه یافت. برخی خصوصیات کانی سپیولیت مورد استفاده در این بررسی شامل تجزیه عنصری (جدول ۱) به‌روش XRF و با استفاده از دستگاه Bruker مدل Pioneer S4 و سطح ویژه نمونه‌های کانی با استفاده از روش N_2-BET و با کمک دستگاه Belsob Mini II در آزمایشگاه فیزیک دانشگاه صنعتی شریف اندازه‌گیری شد [۱۵].

برای تهیه محلول‌های آزمایشی نخست محلول مادری اسید سیتریک و اسید اگزالیک با غلظت ۱ مولار تهیه و سپس با استفاده از محلول مادری تهیه شده، غلظت‌های مورد نظر (۱ و ۱۰ میلی‌مولار) از اسیدهای آلی ساخته شد. لازم به یادآوری است که از نیترات سدیم ۰/۰۱ مولار به عنوان محلول زمینه برای به حجم رساندن نمونه‌ها استفاده شد. استفاده از نیترات سدیم باعث می‌شود که قدرت یونی در محلول‌ها یکسان نگه داشته شود [۱۶]. با توجه به نوع تیمارها، pH محلول‌های فوق با استفاده از اسید کلریدریک و سود روی اعداد ۴ و ۶ تنظیم شد. محلول‌های اسیدی تهیه شده در ظروف شیشه‌ای تیره نگه‌داری شدند و برای جلوگیری از فعالیت میکروبی چند قطره تولوئن به آن‌ها اضافه شد. در ادامه ۴۰ میلی‌لیتر از هر کدام از محلول‌های اسیدی تهیه شده با غلظت-های مشخص (۱ و ۱۰ میلی‌مولار)، به هر یک از ظروف پلی اتیلنی حاوی ۰/۴ گرم کانی سپیولیت (نسبت ۱:۱۰۰ محلول: کانی) اضافه شد. سپس در دوره‌های زمانی (۲ ،۶ ، ۱۲، ۲۴، ۴۸ ، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت) نمونه‌ها با شدت ۲۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد، و پس از اتمام هر دوره‌ی زمانی نمونه‌های مربوط به آن زمان با استفاده از کاغذ صافی عصاره‌گیری شدند. عصاره‌ی حاصل به بالن‌های ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و با اسید نیتریک ۵ درصد به حجم مورد نظر رسانده شد. منیزیم موجود در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمیGBC مدل (SAVANTAA) اندازه‌گیری شد.

داده‌های به‌دست آمده با استفاده از نرم‌افزارهای SAS و MSTAT-C مورد بررسی قرار گرفتند و برای مقایسه، میانگین تیمارها از آزمون LSD در سطح ۵ درصد استفاده شد. ترسیم نمودارها نیز با استفاده از Excel انجام شد.

نتایج

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری کانی سپیولیت مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود کانی فوق حاوی مقادیر قابل توجهی منیزیم بوده و سایر عناصر از فراوانی کمتری برخوردارند. حضور مقدار کمی CaO در تجزیه-ی عنصری کانی را می‌توان به وجود ناخالصی حاصل از حضور کربنات‌ها نسبت داد [۱۲]. سینگر و همکاران [۱۷] ناخالصی حاصل از حضور ۱/۳ درصد CaO را در ذخایر سپیولیت کشور سومالی به‌وجود کربنات‌ها به صورت همراه با کانی سپیولیت نسبت دادند.

جدول ۲ نتایج تجزیه دگرسانی اثر تیمارهای مختلف را بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت نشان می‌دهد. بر این اساس، به نظر می‌رسد که کلیه پارامترهای مورد بررسی شامل نوع اسید آلی، pH، غلظت، اندازه‌ی کانی، زمان تماس بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت تأثیرگذار هستند. پلمن و مک کول [۱۸] نیز در بررسی خود با عنوان تأثیر اسیدهای آلی محلول بر میزان رهاسازی عناصر از خاک‌های جنگلی گزارش کردند که توانایی اسیدهای آلی مختلف در رهاسازی عناصرمتفاوت بوده و به عواملی مانند میزان پخشیدگی اسیدهای آلی در خاک، زمان تماس اسید با کانی و غلظت اسید در محیط بستگی دارد. آنان هم‌چنین دریافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم به وسیله ترکیبات دارای گروه‌های عاملی بتا هیدروکسی و ارتو هیدروکسی در مقایسه با اسیدهای آلی فاقد گروه‌های عاملی یاد شده بیشتر است. نوروزی و خادمی [۱۶] نیز اثر عواملی هم‌چون غلظت و نوع اسید آلی را در میزان رهاسازی پتاسیم از کانی‌های فلوگوپیت و مسکوویت معنی‌دار گزارش کردند.

جدول ۱ تجزیه عنصری کانی سپیولیت مورد استفاده در این پژوهش بر حسب درصد

ترکیب	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	SO_3	LOI*	کل
مقدار	۵۳٫۹	۰٫۲۱	۰٫۰۱	۲٫۹۴	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۲۴٫۲۲	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۵	۱۸٫۲۱	۹۹٫۵۱

- کاهش وزن در اثر احتراق

جدول۲ نتایج تجزیه دگرسانی تأثیر اسیدهای آلی مورد بررسی بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت .

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ارزشF
اسید	۱	۵۱۰۶٫۶۷	۷۷۶٫۰۹**
pH	۱	۵۹۵۵٫۹۰	۹۰۵٫۱۹**
غلظت	۱	۹۳۴۵٫۳	۱۴۲٫۰۲**
اندازه کانی	۱	۸۹۵٫۹۱	۱۳۶٫۱۵**
زمان	۶	۲۶۵۱٫۹۶	۴۰۲٫۸۸**
اسید × غلظت	۱	۴۲۵۲٫۲۷	۶۴۶٫۲۴**
اسید × زمان	۶	۶٫۴۲	۰٫۹۷ns
اسید × اندازه کانی	۱	۵۳٫۵۱	۸٫۱۳**
اسید × pH	۱	۲۴۳۶٫۵۰	۳۷۰٫۲۹**
pH × غلظت	۱	۴۴۴۹٫۲۴	۶۷۶٫۱۷**
pH × اندازه کانی	۱	۱۴۴٫۲۴	۲۱٫۹۲**
pH × زمان	۶	۸٫۳۴	۱٫۲۶ns
غلظت × اندازه کانی	۱	۶۶٫۰۱	۱۰٫۰۳**
غلظت × زمان	۶	۵٫۴۶	۰٫۸۳ns
اندازه کانی × زمان	۶	۲۳٫۵۶	۳٫۹۶*
اسید × زمان × pH	۶	۶٫۳۲	۰٫۹۶ns
اسید × زمان × اندازه کانی	۶	۸٫۵۸	۱٫۳ns
اسید × زمان × غلظت	۶	۴٫۴۸	۰٫۶۸ns
اسید × pH × اندازه کانی	۱	۱۶۱٫۶۷	۲۴٫۵۶**
اسید × pH × غلظت	۱	۱۸۸۶٫۰۴	۲۸۶٫۶۳**
اسید × اندازه کانی × غلظت	۱	۱۸۸٫۰۳	۲۸٫۵۷**
pH × غلظت × اندازه کانی	۱	۵۷٫۵۲	۸٫۵۷**
pH × غلظت × زمان	۶	۵٫۳۶	۰٫۸۱ns
pH × اندازه کانی × زمان	۶	۱۲٫۳۰	۱٫۸۶ns
غلظت × اندازه کانی× زمان	۶	۱۳٫۱۱	۱٫۹۹ns
اسید × زمان × pH × غلظت	۶	۱٫۹۱	۰٫۲۹ns
اسید × زمان × pH × اندازه کانی	۶	۴٫۵۴	۰٫۶۸ns
اسید × زمان × اندازه کانی × غلظت	۶	۴٫۱۳	۰٫۶۲ns
اسید × اندازه کانی × pH × غلظت	۱	۱۴۶٫۷۰	۲۲٫۹۴**
اندازه کانی × زمان × pH × غلظت	۶	۲٫۳۰	۰٫۳۴ns
اسید × زمان × pH × غلظت × اندازه کانی	۶	۲٫۲۵	۰٫۳۵ns
خطا	۱۱۱	۶٫۵۸	

ns تفاوت غیر معنی‌دار، * و** به ترتیب معنی داری در سطح احتمال ۵ و ۱درصد.

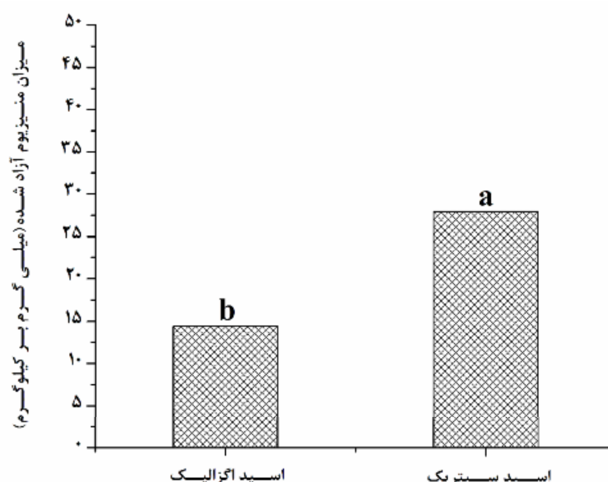
تأثیر نوع اسید آلی بر میزان آزادسازی منیزیم

شکل ۱ تأثیر نوع اسید آلی را بر میزان آزاد سازی منیزیم از کانی سپیولیت نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود میزان آزادسازی منیزیم در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک در حدود ۲ برابر بیش‌تر از نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک است. نوروزی و خادمی [۱۶] تأثیر اسیدهای سیتریک، اگزالیک و مالیک را بر میزان رهاسازی پتاسیم از کانی‌های مسکوویت و فلوگوپیت بررسی کرده و دریافتند که بین سه اسید فوق،

اسید سیتریک بیشترین پتاسیم را از این کانی‌ها آزاد کرده است؛ هم‌چنین بحرینی طوحان و همکاران [۱۹] با استفاده از دو عصاره‌گیر اسید سیتریک و کلرید کلسیم با غلظت ۰/۰۱ مولار در مدت ۲ تا ۱۸۴۴ ساعت نشان دادند که میزان پتاسیم رهاشده در خاک‌های مختلف به وسیله‌ی اسید سیتریک بیشتر از کلرید کلسیم بود. هوانگ و کلر [۱۰] نیز افزایش آزادسازی عناصر سیلیسیم، آلومنیوم، منیزیم، آهن و کلسیم را از کانی‌های سیلیکاتی موسکویت، اولیوین و میکروکلین، در نتیجه کاربرد اسیدهای آلی نسبت به آب، گزارش کرده و به این نتیجه رسیدند که در مقایسه با اسیدهای آلی میزان آزادسازی عناصر در نمونه‌های تیمار شده با اسید سالیسیلیک و اسید تارتاریک بیش از نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و آسپارتیک است.

سازوکار اثر اسیدهای آلی به قدرت جدایشی یون هیدرونیوم و نیز دنباله‌ی تشکیل همبافت بین لیگاند آلی با کاتیون‌های موجود در محلول نسبت داده می‌شود. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که دارای گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل بیشتری هستند تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکس با بعضی از یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی‌ها را دارند و تجزیه آن‌ها را تشدید می‌کنند [۲۰]. بر این اساس به نظر می‌رسد اسید سیتریک با ۶ گروه عامل کربوکسیل در مقایسه با اسید اگزالیک با تعداد ۲ گروه عامل [۲۱]، توانایی بیشتری در آزاد سازی منیزیم از ساختار کانی سپیولیت دارا باشد. به علاوه، مقایسه ثابت تفکیک دو اسید آلی اگزالیک (pKa_1 = ۱/۲۵ و pKa_2 = ۳/۸۱) و سیتریک (pKa_1 = ۳/۱۳ ، pKa_2 =۴/۷۶ و pKa_3 =۶/۴۰) نشان می‌دهد اسید اگزالیک دارای قدرت اسیدی بیشتری است [۲۱]. بنابراین، اگر میزان آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت تحت تأثیر قدرت اسیدی باشد انتظار می‌رود که میزان آزادسازی منیزیم در نمونه‌های تیمارشده با اسید اگزالیک بیش‌تر از اسید سیتریک باشد. حال آن‌که نتایج این بررسی حاکی از بیش‌تر بودن میزان آزادسازی منیزیم در تیمارهای اسید سیتریک است. پس به نظر می‌رسد فرآیند آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت بیش‌تر تحت تأثیر خاصیت کمپلکس کنندگی اسیدهای آلی است تا قدرت اسیدی آن‌ها. درور و استیلنیگ [۲۲] در بررسی تأثیر اسیدهای آلی سالیسیلیک، سیتریک و اگزالیک بر سرعت حلالیت کانی‌های سیلیکاته گزارش کردند که لیگاندهای کلات کننده کوچک مانند سیترات‌ها و اگزالات‌ها، حلالیت کانی‌های سیلیکاتی مانند فلدسپارها را از طریق تشکیل کمپلکس با آلومینیم در سطح کانی تشدید می‌کند.

هوانگ و کلر [۱۰] نیز افزایش هوادیدگی کانی‌های سیلیکاتی را به تشکیل کمپلکس بین آلومینیوم و آهن با عوامل کلات کننده مانند سالیسیلات و تارتارات نسبت دادند. ژانگ و بلوم [۲۳] هم هوادیدگی هورنبلاند را در تماس با اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک، پلی گالاکتورونیک، فلویک و تانیک بررسی و گزارش نمودند که میزان آزاد سازی عناصر از کانی مورد بررسی به نوع اسید آلی، میزان گروه‌های عامل فنلی و کربوکسیلی و توانایی تشکیل کمپلکس بین لیگاند-فلز در محلول یا در سطح کانی بستگی دارد. به‌علاوه، بررسی‌های نشان داده است ضعیف شدن پیوند فلز- اکسیژن (به‌ویژه در ساختمان اکتاهدرال) به‌علت پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل و تشکیل همبافت درونی لیگاندهای آلی با این فلزات افزایش حلالیت کانی را باعث می‌شود [۴].



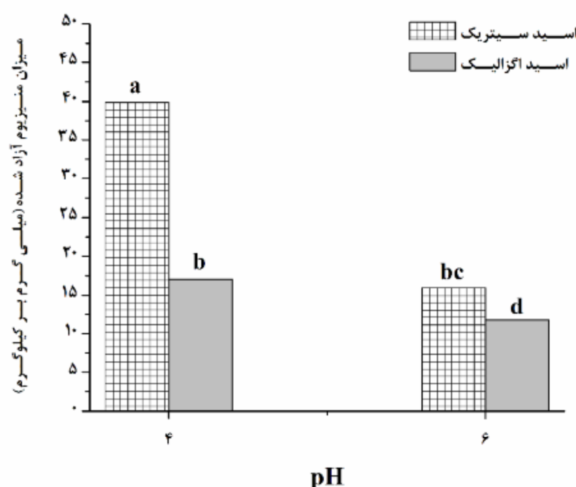
شکل ۱ تأثیر نوع اسید بر میزان رهاسازی منیزیم (حروف غیر مشابه بیانگر معنی‌دار بودن تفاوت‌ها در سطح احتمال ۵٪ می‌باشد).

تأثیر pH بر میزان آزادسازی منیزیم

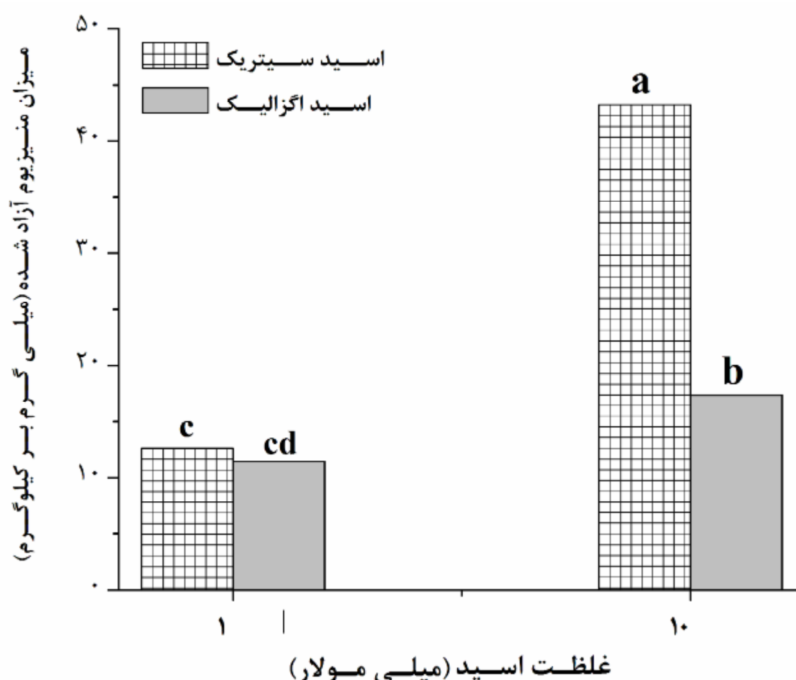
شکل۲ تأثیر مقدار pH را بر میزان آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت به‌وسیله‌ی دو اسید آلی اگزالیک و سیتریک نشان می‌دهد. بر این اساس، میزان آزادسازی منیزیم در pH=۴ هر دو اسید بیشتر از pH=۶ است و در این رابطه میزان آزادسازی منیزیم در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک بیش‌تر از نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک است. بر این اساس، میزان منیزیم آزاد شده در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و pH = ۴ در حدود ۲/۵ برابر بیش‌تر از pH =۶ است. حال آن‌که در نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک این مقدار در حدود ۱/۴ برابر است. به‌صورت کلی، pH به‌طور معکوس روی قدرت پیوندی تأثیر دارد، بنابراین می‌تواند به میزان زیادی سرعت رهاسازی منیزیم را تحت تأثیر قرار دهد. در pH های کمتر میزان یون‌های هیدروژن موجود در محلول افزایش می‌یابد که با وارد شدن به ساختار کانی موجب سست شدن پیوندها و آزادسازی عناصر غذایی می‌شود [۲۴]. درور و استیلنیگ [۲۲] نیز سرعت حل‌کنندگی کانی‌های سیلیکاتی مخصوصاً فلدسپارها را در گستره‌ی pH ۴ تا ۷ بررسی و گزارش کرده‌اند که سرعت حلالیت این کانی‌ها با کاهش pH افزایش می‌یابد. مانلی و ایونز [۲۵] نیز در بررسی با عنوان بررسی تأثیر اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک بر حل‌کنندگی کانی فلدسپار، افزایش حل‌کنندگی این کانی را به‌وسیله اسید سالیسیلیک با کاهش pH گزارش کرده‌اند.

تأثیر غلظت اسیدهای آلی بر میزان آزادسازی منیزیم

چنانکه در شکل ۳ مشاهده می‌شود، میزان منیزیم آزاد شده نیز متأثر از غلظت اسیدهای آلی است و با افزایش غلظت از ۱ میلی‌مولار به ۱۰ میلی‌مولار میزان آزادسازی منیزیم افزایش می‌یابد. در واقع، به‌نظر می‌رسد افزایش میزان رهاسازی منیزیم در غلظت‌های بیشتر به‌واسطه‌ی افزایش میزان عوامل کلات کننده است. ژانگ و بلوم [۲۳] نیز رابطه‌ی مستقیمی بین میزان رهاسازی عناصر آهن، آلومینیوم و منیزیم از کانی هورنبلاند و افزایش غلظت اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک از ۰/۶ میلی مولار تا ۶ میلی مولار گزارش کرد. در غلظت ۱۰ میلی‌مولار اسید سیتریک میزان منیزیم آزاد شده از کانی سپیولیت ۳/۴ برابر غلظت ۱ میلی مولار آن است. به‌طور مشابه این مقدار در حضور اسید اگزالیک ۱/۵ برابر است. بررسی انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید میزان رهاسازی منیزیم از کانی افزایش می‌یابد [۲۶، ۲۷]. در این ارتباط، اوزدمیر و کیپساک [۲۸] تأثیر اسید هیدروکلریدریک و اسید نیتریک را در غلظت‌های (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ مولار) بر سرعت تخریب کانی سپیولیت بررسی و گزارش کرده‌اند که با افزایش غلظت هر دو اسید نیتریک و هیدروکلریک میزان تجزیه سپیولیت افزایش می‌یابد. به نظر نوروزی و خادمی [۱۶] توانایی اسیدهای آلی در آزاد کردن پتاسیم از کانی‌های میکایی به غلظت آن‌ها بستگی دارد و رفتار اسیدهای آلی در آزادسازی پتاسیم بین لایه‌ای کانی‌ها در غلظت‌های پایین، بسیار متفاوت از غلظت‌های بالاست.



شکل۲ تأثیر سطوح مختلف pH بر آزادسازی منیزیم به‌وسیله اسید سیتریک و اسید اگزالیک (حروف غیر مشابه بیانگر معنی‌دار بودن تفاوت‌ها در سطح احتمال ۵٪ است).



شکل۳ تأثیر غلظت‌های مختلف اسید سیتریک و اسید اگزالیک بر رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت (حروف غیر مشابه بیانگر معنی‌دار بودن تفاوت‌ها در سطح احتمال ۵٪ است).

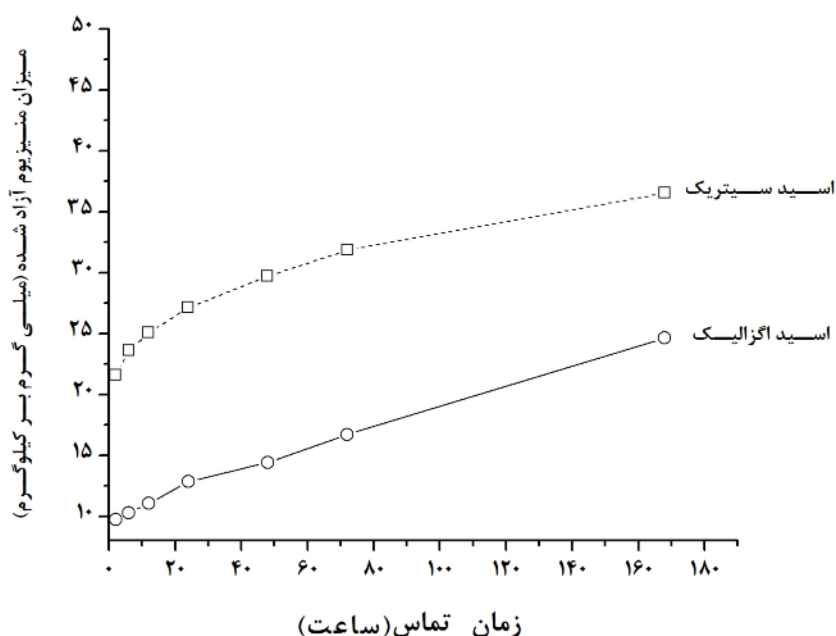
از طرف دیگر، چنانکه مشاهده می‌شود، در غلظت ۱ میلی مولار اگرچه میزان آزاد سازی منیزیم از کانی سپیولیت به‌وسیله اسید سیتریک بیش از اسید اگزالیک است؛ ولی از نظر آماری تفاوت معنی داری (P<۰٫۰۵) بین دو اسید وجود ندارد. بررسی‌های دیگر [۱۸،۲۷] نیز حاکی از این است که در غلظت‌های پائین (کمتر از ۰٫۵ میلی مولار) تاثیر اسیدهای آلی بر میزان رهاسازی عناصر از کانی‌های سیلیکاتی، ناچیز است و تفاوت معنی‌داری بین انواع مختلف اسیدهای آلی وجود ندارد.

تأثیر زمان تماس بر میزان آزادسازی منیزیم

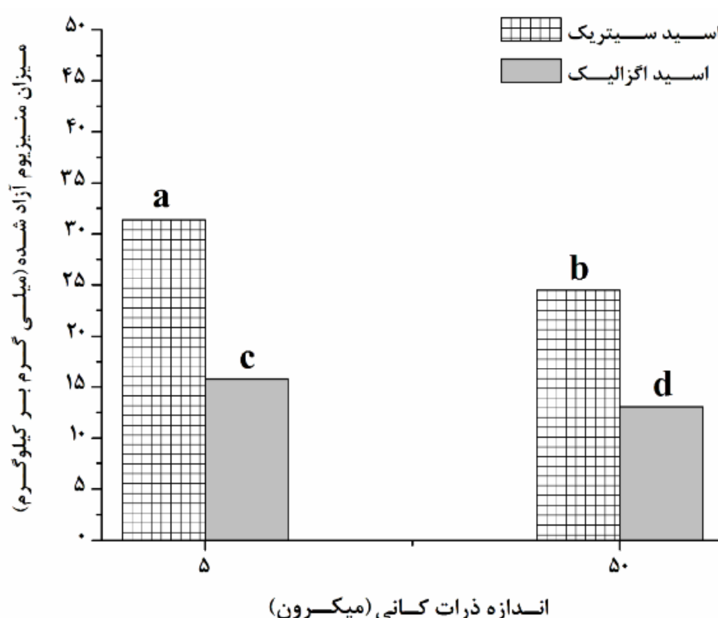
زمان تماس بین کانی و اسید بر میزان و سرعت آزادسازی عناصر بسیار مؤثر است [۲۹]. شکل ۴ تأثیر زمان تماس بین اسیدهای آلی مورد بررسی و کانی سپیولیت را بر میزان رهاسازی منیزیم نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش زمان تماس بین اسید سیتریک و اسید اگزالیک با کانی سپیولیت، میزان رهاسازی منیزیم افزایش می‌یابد. این افزایش احتمالاً به این دلیل است که در زمان‌های طولانی‌تر یون‌های هیدروژن آزاد شده از هیدرولیز اسیدهای آلی فرصت بیشتری می‌یابند تا پیوندهای بین اتم‌های کانی را سست کرده و با از هم گسیختگی ساختار کانی، منیزیم بیشتری وارد محلول شود.

هم‌چنین در همه‌ی زمان‌های تماس مورد بررسی، میزان آزاد سازی منیزیم از کانی سپیولیت در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک بیش‌تر است و این اختلاف به‌ویژه در زمان‌های تماس کوتاه‌تر، بیشتر است. به گونه‌ای که میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت به‌وسیله اسید سیتریک در ۲ ساعت ۲٫۲۳ برابر اسید اگزالیک بوده، حال آن‌که در زمان تماس ۱۶۸ ساعت میزان منیزیم رهاشده به‌وسیله‌ی اسید سیتریک ۱٫۴۸ برابر اسید اگزالیک است (شکل ۵). با افزایش زمان تماس بین کانی و اسیدهای آلی احتمالاً به‌دلیل پر شدن محل‌های لازم برای جذب عناصر آزاد شده و اشباع ظرفیت لیگاندی، از سرعت آزاد سازی منیزیم به‌وسیله هر دو اسید آلی کاسته شده است. چین و میلز [۳۰] نیز در بررسی تاثیر لیگاندهای آلی مختلف (اگزالیک، سالیسیلیک و مالونیک) را در دو غلظت ۱ و ۵ میلی مولار بر سینتیک آزادسازی سیلیسیم و آلومینیوم از کانی کائولینیت بررسی کرده و مشابه بررسی حاضر افزایش بیشتر آزادسازی این عناصر را در زمان‌های آغازین گزارش کردند. آن-ها تفاوت در میزان آزادسازی عناصر را نیز تحت تاثیر لیگاندهای مختلف به تفاوت لیگاندها در هم‌بافت کردن عناصر

سیلیسیم و آلومینیوم ارتباط دادند. از سوی دیگر، بخشی از تفاوت مشاهده شده را می‌توان به تاثیر یون منیزیوم در پایداری کانی سپیولیت ارتباط داد که با افزایش زمان تماس بین کانی و اسیدهای آلی ساختار بلوری کانی از هم پاشیده و میزان آزادسازی منیزیم افزایش می‌یابد. کوبیو و همکاران [۳۱] تأثیر منیزیم را در پایداری ساختاری کانی سپیولیت بررسی کرده و نشان دادند که در تیمارهای اسیدی یک ساعته ساختار کریستالی سپیولیت پایدار باقیمانده و برای دوره‌های زمانی بیشتر (۲، ۳، ۶ و ۲۴ ساعت) ساختار بلوری کانی از هم پاشیده و سطح ویژه آن افزایش می‌یابد.



شکل ۴ تأثیر زمان تماس بین کانی واسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت.



شکل ۵ تأثیر اندازه کانی بر میزان آزاد سازی منیزیم در حضور اسید سیتریک و اسیداگزالیک (حروف غیر مشابه بیانگر معنی‌دار بودن تفاوت‌ها در سطح احتمال ۵٪ است).

تأثیر اندازه‌ی کانی بر میزان آزاد سازی منیزیم

اندازه‌ی ذرات کانی‌های حاوی عناصر غذایی از جمله عوامل مؤثر بر میزان و سرعت آزادسازی آن‌هاست [۳۲]. شکل ۵ تأثیر اندازه‌ی ذرات کانی سپیولیت را بر میزان منیزیم آزاد شده از این کانی تحت تأثیر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود ذرات در اندازه‌ی ۵ میکرون نسبت به ذرات ۵۰ میکرون، منیزیم بیشتری آزاد کرده‌اند و این اختلاف در حضور هر دو اسید معنـی‌دار است. بر این اسـاس، میزان آزادسـازی منـیزیم از کانی‌هـای با اندازه ۵ میکـرون در مقایسـه با کانی‌های با اندازه‌ی ۵۰ میکرون در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک به ترتیب ۱/۳ و ۱/۲ برابر بیش‌تر است. اوزدمیر و کیپساک [۲۸] تأثیر اندازه‌ی ذرات یک نمونه کانی سپیولیت منطقه‌ی اسکیشهیر ترکیه را بر میزان انحلال این کانی به وسیله‌ی دو اسید نیتریک و هیدروکلریک بررسی کرده و افزایش حلالیت این کانی را با کاهش اندازه‌ی ذرات این کانی از ۵۰۰ میکرون به ۷۰ میکرون گزارش کردند. ژانگ و بلوم [۲۳] نیز میزان رهاسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم، آلومینیم و آهن را از کانی هورنبلاند در اندازه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۵ میلی‌متر و تحت تأثیر اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و پلی‌گالاکتورونیک بررسی و گزارش کردند که با افزایش اندازه‌ی کانی، میزان رهاسازی این عناصر که از هوادیدگی کانی حاصل می‌شود، کاهش می‌یابد. افزایش در میزان آزادسازی منیزیم را با کاهش اندازه‌ی ذرات می‌توان به افزایش سطح ویژه کانی از ۱۹۲/۱ مترمربع بر گرم در نمونه‌های با اندازه‌ی کوچکتر از ۵۰ میکرون به ۲۱۹/۲ مترمربع بر گرم در نمونه‌های با اندازه کوچکتر از ۵ میکرون نسبت داد. به علاوه، اگـرچه میزان آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت در اندازه‌های مختلف متفاوت و معنی‌دار است، ولی به نظر می‌رسد که اهمیت اندازه‌ی ذرات کانی سپیولیت به اندازه‌ی سایر فاکتورهای مورد بررسی دیگر نیست. حاتمی و همکاران [۳۳]، اسنال و لیلجفورس [۳۴] نیز در بررسی‌های خود تأثیر اندازه‌ی ذرات کانی را در آزادسازی عناصر از ساختار کانی‌ها در مقایسه با عوامل دیگر، مانند نوع و غلظت اسید، با اهمیت کمتری گزارش کردند.

بحث و برداشت

نتایج این بررسی نشان داد که کلیه پارامترهای مورد بررسی شامل نوع اسید آلی، غلظت اسید، pH محلول، اندازه‌ی ذرات کانی و زمان تماس بر میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت تأثیرگذار است. اما با توجه به‌میزان رهاسازی منیزیم تحت تأثیر تیمارهای مختلف، به‌نظر می‌رسد که در میان عوامل مورد بررسی تأثیر اندازه‌ی ذرات کانی از اهمیت کمتری برخوردار است؛ ولی اظهار نظر قطعی نسبت به علت این موضوع نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد. هم‌چنین براساس یافته‌های این بررسی به نظر می‌رسد آزادسازی منیزیم از کانی سپیولیت به جای اینکه تحت تأثیر قدرت اسید قرار گیرد تابع خاصیت همبافت‌کنندگی اسیدهای آلی است. بر اساس نتایج این بررسی، بیشترین میزان رهاسازی منیزیم از کانی سپیولیت در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک در غلظت ۱۰ میلی‌مولار و pH محلول برابر ۴ و در شرایطی که اندازه‌ی ذرات کانی سپیولیت تا ۵ میکرون ریز شده بودند مشاهده شد.

قدردانی

بودجـه و امکانات مورد نیـاز این پژوهـش از سوی دانـشگاه شهید چمران اهواز تأمین شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] Rasmussen R.A., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Olsson M., "*Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals*", Soil Science 49 (1998) 397-406.
[2] Marschner H., "*Mineral nutrition of higher plants*". Academic Press. London (1995).
[3] Wang J.G., Zhang, F.S., Zhang X.L., Cao Y.P., "*Release of potassium from K-bearing minerals: effect of plant roots under P deficiency*", Nutrient Cycling in Agroecosystems 56 (2000) 45-52
[4] Jones D. L., Darrah P. R., "*Influx and efflux of organic-acids across the soil-root interface of Zea mays L. and its implications in rhizosphere C flow*", Plant and Soil 173 (1995) 103-109.
[5] Strobel W., "*Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review*", Geoderma 99 (2001) 169-198.
[6] Sposito G., "*The chemistry of soil*". Oxford. University Press. New York (1989).
[7] Hinsinger P., Elsass, F., Jaillard B., Robert M., "*Root-induced irreversible transformation of trioctahedral mica in the rhizosphere of rape*", Soil Science 44 (1993) 535-545.
[8] Tu S. X., Guo Z. F., Sun. J. H., "*Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and Minerals*", Pedosphere 17(2007) 1-10.
[9] Kodama H., Schnitzer M., Jaakkimainen M., "*Chlorite and biotite weathering by fulvic acid*

[22] Drever, J. I., Stillings L. L., "*The role of organic acids in mineral weathering"*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 120 (1997)167-181.

[23] Zhang H., Bloom P. R. "*Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solution",* Soil Science Society of America Journal 63 (1999) 815-822.

[24] Bolan, N.S., Naidu R., Mahimairaja, S., Baskaran S., "*Influence of low-molecular-weight organic-acids on the solubilization of phosphates*", Biology and Fertility of Soils 18 (1994) 311-319.

[25] Manley E. P., Evans L. J., "*Dissolution of feldspars by low molecular weight aliphatic and aromatic acids*". Soil Scienc 141 (1986) 106-112.

[26] Miura A., Nakazawa K, Takei T., Kumada N., Kinomura N., Ohki R., Koshiyama H.,"*Acid, base, and heat induced degradation behavior of Chinese sepiolite*", Ceramics International 38 (2012) 4677–4684.

[27] Giustetto R., Wahyudi, O., Corazzari I., Turc F.,"*Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment"*, Applied Clay Science 52 (2011) 41–50.

[28] Ozdemir M., , Kipcak I."*Dissolution kinetics of sepiolite in hydrochloric acid and nitric acid",* Clay and Clay Minerals 6 (2004) 714-720.

[29] Boyle J. R., Voigt G. K., Sawhney B. L., "*Chemical weathering of biotite by organic acids*", Soil Science 117(1974) 42-45.

[30] Chin P.K.F., Mills G. L., "*Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands*", Chemical Geology 90 (1991) 307-317.

[31] Cubillo A.E., Zapardiel R.P., Moya J.S., Barba M.F., Pecharroman C., "*The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolte structure",* Ceramic Society 28 (2008) 1763-1768.

[32] Reitemeire R.F. "*The chemistry of soil potassium*", Advances in Agronomy 3 (1951) 113-164.

[۳۳] حاتمی م.، کریمی .، ع ر.، فتوت ا.، خادمی ح.، "بررسی تأثیر اندازه ذرات و نوع عصاره گیر بر شکل‌های مختلف پتاسیم برخی کانی های میکایی و فلدسپات پتاسیم"، مجله پژوهش های حفاظت آب و خاک، شماره ۲۰ (۱۳۹۲) ص ۱۱۵-۱۳۲.

[34] Snall S., Liljefors T., "*Leachability of major elements from minerals in strong acids",* Journal of Geochemical Exploration 71 (2000) 1-12.

solutions in closed and open systems", Canadian Journal of Soil Science 63 (1983) 619-629.

[10] Huang W.H., Keller W.D., *"Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first stage weathering of fresh mineral"*, American mineralogists 55 (1970) 2076-2094.

[11] Stumm W., Furrer G., Kunz B., "*The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral surfaces*", Croatica Chemica Acta 56 (1983) 593-611.

[12] Singer A., "*Palygorskite and sepiolite group minerals"*. In: Dixon, J.B. and S.B. Weed (Eds.), *Minerals in soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, (1989) 829-872.

[13] Serratosa J.M., "*Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite*". In: Mortland, M .M., Farmer V .C., (Eds.), Proceeding of International Clay Conference (1979).

[14] Russel E. W., "*Soil Conditions and Plant Growth"*. Longman. London (1961) 1014 p.

[15] Carter D. L., Mortland M.M., Kemper, W.D., "*Specific surface*". In: Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, (1996) pp. 413-423.

[۱۶] نوروزی س.، خادمی ح.، "آزادسازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی"، مجله آب و خاک، شماره ۲۳ (۱۳۸۸) ص ۲۷۳-۲۶۳.

[17] Singer A., Stahr K., Zarei M.,"*Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia*", Clay Minerals 33 (1998) 349-362.

[18] Pohlman A.A., McColl J., "*Kinetics of metal dissolution from forest soil by soluble organic Acids"*. Journal of Environmental Quality 15 (1986) 86-92.

[۱۹] بحرینی طوحان م.، دردی پور ا.، موحدی نایینی س، ع.، "سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان"، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، مجله علوم آب و خاک، شماره ۱۴(۱۳۸۹) ص ۱۲۶-۱۱۳.

[20] Jones D. L., "*Organic Acids in the rhizosphere -A critical review"*, Plant and Soil 205 (1998) 25- 44.

[21] Albert, A., Serjean E.P., "*The Determination of Ionization Constants*", Third, Edition Chapman and Hall, London (1984).